Studien über Isatin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Joseph Buraczewski
aus Krakau (Galizien).

Begutachtet von Herrn Professor Dr. Abeljanz.

KRAKAU
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
Geschäftsleiter J. Filipowski
1902

Studien über Isatin

Inaugural Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät der Universität Zürich

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

von

Joseph Buraczewski

aus Krakau (Galizien)

begutachtet von Herrn Prof. Dr. Abeljanz

KRAKAU

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

Geschäftsleiter J. Filipowski

1902

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0017

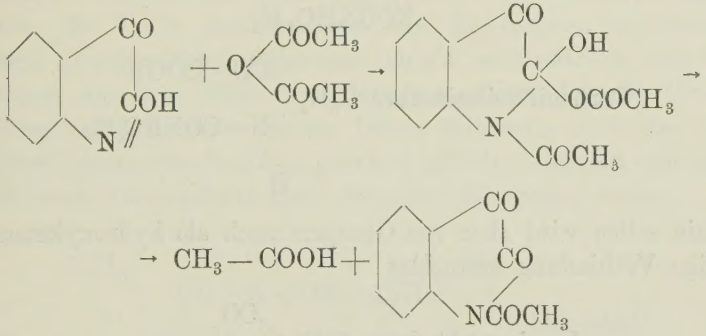
ALLGEMEINER THEIL.

I.

Das Isatin gehört bekanntlich zu denjenigen Verbindungen, deren Constitution noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt erscheint.

Wie bekannt zählte Baeyer diesen Körper zu den Hydroxyketonen, indem er annahm, dass dessen Grundreactionen mit der Hydroxylformel am besten harmonisieren und die Entstehung der Derivate des so genannten Pseudoisatins betrachtete er als ein Resultat vorausgehender Umlagerung der Lactimform in die Lactamform.

Beispielsweise wurde die Bildung des Acetylpseudo-Isatins mit Hilfe folgender Formeln



erklärt.

Nach Goldschmidt aber und Meissler verhält sich die Sache umgekehrt. Die Grundformel des Isatins ist nach

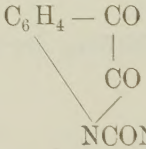
deren Anschauung die Lactamformel und die Hydroxylderivate wie z. B. Sauerstoffaether des Isatins wären als ein Resultat vorausgehender Umlagerung der Atome in der Molekel des Isatins zu betrachten. Goldschmidt stützt seine Meinung auf dem Verhalten des Phenylisocyanats zum Isatin, welches mit demselben ein Derivat des s. g. ps-Isatins liefert.

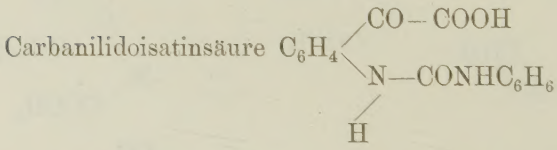
Dieses Reagens wird bekanntlich von Goldschmidt als besonders geeignet zur Ermittlung der Structur tautomerer Verbindungen betrachtet.

Die Wirkung von Phenylcyanat auf Isatin wurde bereits schon mehrere Jahre vor Goldschmidt's Arbeit in derselben Richtung von Gumpert untersucht (Journal für pr. Chem. (2) 32, 283).

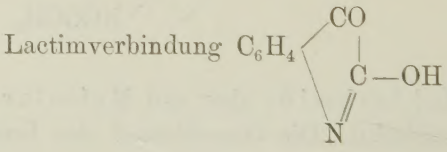
Gumpert erhielt ein Additionsproduct, das Carbanilidoisatin $C_{15}H_{10}N_2O_3$, welches beim behandeln mit Alkalien in Carbanilidoisatinsäure $C_{15}H_{12}N_2O_4$ übergeht, und somit als Derivat des s. g. ps-Isatin's aufgefasst werden muss.

Gumpert schrieb diesen Körpern dementsprechend die Formeln zu:



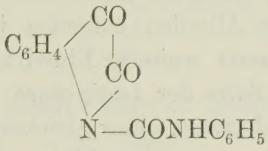


Isatin selbst wird aber von Gumpert noch als hydroxyketonartige Verbindung betrachtet



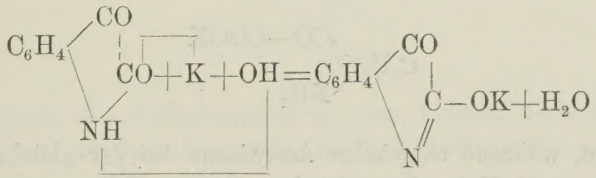
Um die Entstehung eines Lactamderivates durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Isatin zu erklären, nimmt Gumpert an, dass bei der Reaction eine gleichzeitige Umlagerung stattfinde, ähnlich wie sie Baeyer bei der Bildung des Acetyl-Isatins annimmt.

Goldschmidt[1]) hat Gumpert's Experimente wiederholt und sie bestätigt gefunden, nur fasst er die bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Isatin stattfindende Reaction ganz anders auf. Nach ihm wäre hier eine Umlagerung schwer zu erklären, er kommt zu dem Schlusse, dass wenn bei dieser Reaction ein Derivat des Lactams



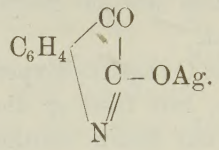
entsteht, dem Isatin selbst die Lactamformel zukommen müsse. Ferner krytisirt Goldschmidt in derselben Arbeit die Gründe, die gewöhnlich vorgebracht werden, um die Lactimformel des Isatins zu begründen.

Die Entstehung des Sauerstoffaethers des Isatins wäre nach ihm sehr leicht zu erklären, von der Lactamformel des Isatin's ausgehend, wenn man nur die neuen Anschaungen über die Natur der Lösungen von Electrolyten zu Grunde legt. Der Sauerstoffaether des Isatin's wird nämlich, wie bekannt, aus dem Silbersalze desselben durch doppelte Umsetzung mit Jodaethyl erhalten. Dieses Silbersalz wird aber aus einer Lösung von Isatin in Aetzkali gefällt. Zunächst solle sich demnach Isatinkalium nach folgender Gleichung bilden:



[1]) Ber., 1890, 23 S. 253.

Im Isatinkalium, das nicht mehr ein Lactamkörper ist, wird durch doppelte Umsetzung Kalium durch Silber ersetzt; die Formel des Silbersalzes wäre demnach

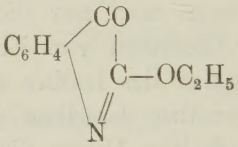


Aus diesem entsteht mittelst Jodaetyl der Sauerstoffaether des Isatins.

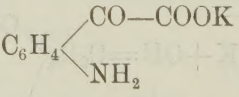
Die Thatsache, dass die Lactimderivate des Isatins bei der Behandlung mit Alkalien zunächst in Isatinsalze übergehen, welche erst unter weiterer Einwirkung derselben unter Wasseraufnahme in Salze der Isatinsäure verwandelt werden, während die Lactamderivate, unter gleichen Umständen, direct, ohne erst ein Salz des Isatins zu bilden, in Salze der Isatinsäure übergehen, erklärt Goldschmidt durch geringere Beständigkeit der ersteren gegenüber den letzteren.

Die substituirenden Reste wären nach ihm, in erwähnten Derivaten an Sauerstoff loser gebunden als an den Stickstoff.

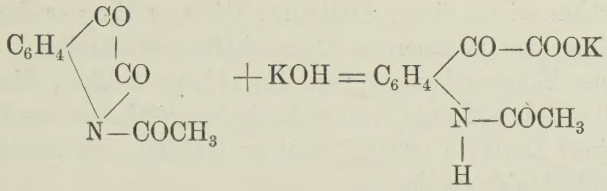
Beispiele: Stauerstoffaether des Isatins



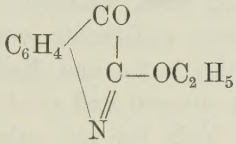
geht bei der Einwirkung von Kali zunächst in Isatinkalium über das weiter in isatinsaures Kalinm



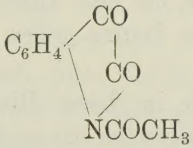
übergeht, während umgekehrt Acetylisatin bei der gleichen Behandlung mit Kali direct in isatinsaures Kalium verwandet wird.



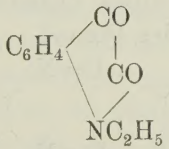
Nach dem Gesagten kann Goldschmidt hierin keinen Beweis für die Lactimformel des Isatins erbliken. Die rothe Färbung des Aethylisatins



ähnlich dem Isatin selbst (während Acetyl-pseudo-Isatin



gelb gefärbt ist) kann Goldschmidt auch nicht als eine Stütze der Lactimformel des Isatins ansehen. Die verschiedene Färbung der beiden Verbindungen ist nach ihm nicht durch die verschiedene Constitution der Kerne verursacht, sondern lediglich durch die verschiedene Natur des Aethyl- und Acetylrestes. Als Beweis für die letztere Anschauung führt er Aethyl-pseudoisatin an



das gleich der Acetylverbindung vom Lactam derivirt, aber ebenso wie das von Lactim abgeleitete Aethylisatin roth gefärbt ist.

Dieser Anschauung schliessen sich aber nicht alle Forscher

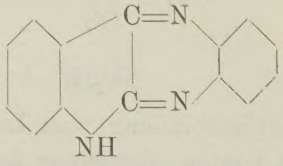
an; erwähnt sei an dieser Stelle nur Victor Meyer der dem Phenylisocyanat umlagernde Eigenschaften zuschreibt.

Die Untersuchungen von Hartley endlich, die sich ausschliesslich auf dem spectroskopischen Verhalten des Isatins und seiner Derivate stützen, sind zu Gunsten der Anschauung von Goldschmidt zu deuten.

Hartley[1]) untersuchte nämlich Isatin, Methyl-Isatin und Methyl-ps-Isatin auf ihr spectroskopisches Verhalten. Er fand, dass die Molekularabsorptionscurven von Isatin und Methyl-ps-Isatin analog sind, während diejenige des Methyl-Isatins von der ersteren vollständig verschieden ist; er zieht daraus den Schluss, das Isatin und Methyl-ps-Isatin von analoger Constitution sein müssen und somit Isatin ein Lactam ist, Methyl-Isatin hält er nicht für ein wahres Isatinderivat. Vor einigen Jahren haben Schunck und Marchlewski[2]) Untersuchungen vorgenommen, die eine Ermittlung dieser Frage auf Grund des Verhalten des Isatins gegen aromatische o-Diamine zum Zwecke hatten.

Der erste Versuch in dieser Richtung ist von Hinsberg gemacht worden, derselbe hat nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Isatin auf Toluylendiamin bei höherer Temperatur ein Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3$ erhalten wird, d. h. dass an der Reaction zwei Sauerstoffatome des Isatins und vier Wasserstoffatome des Diamins theilnehmen. Es erübrigte somit zu ermitteln, welche von den zwei möglichen Formeln des entstandenen Condensationsproductes der Wirklichkeit entspricht.

Wie bekannt gelangten Schunck und Marchlewski zu dem Schlusse, dass in der Formel



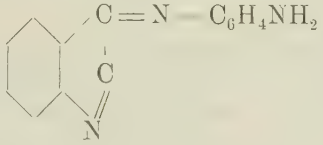
[1]) Journal of the Chemical Society 75, II, 640.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28 p. 2525.

sich der einfachste Representant dieser Reihe von Verbindungen abspiegelt; derselbe wurde Indophenazin benannt.

Die Thatsachen, die die genannten Forscher zur Annahme dieser Formel führten, waren folgende. Bei der Einwirkung des o-Phenylendiamins auf das so genannte Acetylps-Isatin entsteht ein Körper, der verschieden von Acetylindophenazin ist und die Elemente einer Molekel Wasser mehr als das letztere enthält.

Beim Verseifen dieses Körpers wird eine Verbindung erhalten, die um eine Molekel Wasser mehr enthält als das Indophenazin und derer Verhalten zu der Annahme Anlass gab, dieselbe wäre o-Aminophenimesatin



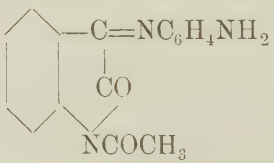
In der That enthält diese Verbindung eine Aminogruppe, deren Anwesenheit durch die Diazoreaction bewiesen werden kann, krystallisirt unverändert aus siedendem Alkohol, während Isatin und Phenylendiamin in alkoholischer Lösung condensirt Indophenazin liefern. Die Siedetemperatur des Alkohols genügt also vollständig zur Ermöglichung der Reaction:

$$C_8H_5O_2N + C_6H_4(NH_2)_2 = 2H_2O + C_{14}H_9N_3$$

und wenn das Aminopheninesatin unter Einfluss von siedendem Alkohol trotzdem eine weitere Molekel Wasser nicht abspalten kann, so hat dies seinen Grund, wie man annahm, in der eigenartigen Atomgruppirung des Ringes, welcher ein Stickstoffatom des Isatins enthält, d. h. dass der Sauerstoff in diesem Falle als ein Glied der Hydroxylgruppe, nicht aber der Carbonylgruppe auftritt. Es war also die Unfähigkeit der Amino- und Hydroxylgruppe in den gegebenen Umständen eine Molekel Wasser zu bilden als Ursache der Stabilität des s. g. Aminophenimesatins betrachtet. Die nothwendige Bedingung zur Entstehung des Indophenazins ist die Anwesenheit

von zwei Carbonylgruppen in der Isatinmolekel und zwar ohne Rücksicht darauf, ob diese Gruppen schon im Isatin preexistirten, oder erst unter dem Einflus von Nebenreactionen entstanden sind; das Indophenazin ist also ein wahres Azin. Im Laufe meiner Studien über Isatin die ich auf Veranlassung des Herrn Dr. L. Marchlewski ausgeführt habe, habe ich einige Beobachtungen gemacht, die zu einer vollständig verschiedenen Ansicht über den Bau des Körpers, der früher o-Aminophenimesatin genannt wurde, führen. Die Beobachtungen liefern nicht nur eine neue Stütze der Indophenazinformel, sondern führen auch zu einer Modification der Ansicht über die Stabilität des Isatinringes in siedenden wässrigen Lösungen.

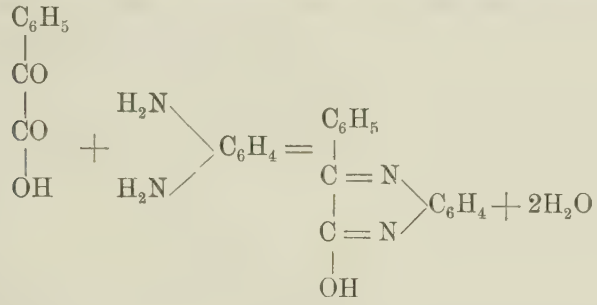
Als Hauptstütze der o-Aminophenimesatinformel war die Thatsache angesehen worden, dass das Condensationsproduct des o-Phenylendiamins und Acetyl-ps-Isatin's mit dem Acetylirungsproduct des s. g. Aminophenimesatins identisch ist.



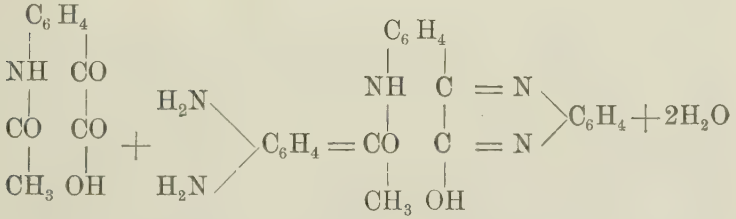
Diese Formulirung stimmt aber, wenn mann die Analogie in Betracht zieht, nicht mit einigen Eigenschaften dieses Körpers überein. Es ist bekannt, dass z. B. alle Imesatine sehr empfindlich gegen die Einwirkung von Laugen sind, dass sie sich sehr leicht spalten, indem einerseits Isatin und andererseits das entsprechende Amin entsteht; ausserdem ist das Acetylderivat des p-Methyl-phenyl-imesatins roth, während das s. g. Aminoacetyl-ps-Phenimesatin von weisser Farbe ist; diese Thatsachen reichen zwar zu einer Aenderung der Ansicht über den Bau der genannten Körper nicht aus, sind aber jedenfalls sehr auffallend.

Folgende Thatsachen führen aber zweifellos zu der Annahme, dass das s. g. Aminophenimesatin eigentlich o-Amino-

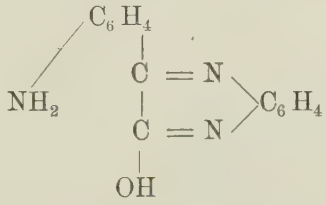
Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin ist. In der That wirken die α-Ketonsäuren auf o-Phenylendiamin den Diketonen ähnlich, indem Hydroxy-Chinoxalinderivate entstehen. Die Benzoylameisensäure wirkt z. B. wie ich mich überzeugte folgendermassen ein:



Analog müsste sich auch die Acetyl-Isatinsäure verhalten

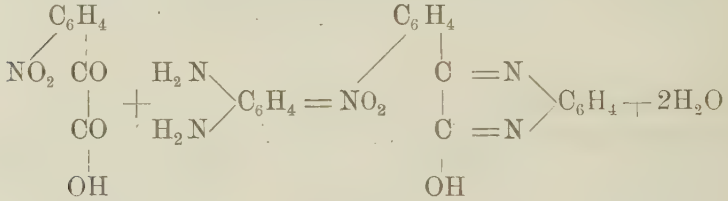


Diese Reaction tritt auch in der That ein. Das erhaltene Condensationsprodukt dieser beiden Körper giebt nach dem Verseifen eine Verbindung deren Bau nur wie folgt ausgedrückt werden kann

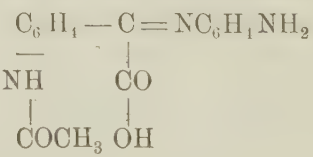


Ein Vergleich dieses Körpers mit dem s. g. o-Aminophenimesatin hat zu der Überzeugung geführt, dass beide

identisch sind. Dieses Resultat muss dahin gedeutet werden, dass die Ansicht über den Bau des Körpers, welcher beim Verseifen des Condensationsproductes des Acetyl-ps-Isatins mit o-Phenylendiamin einer Aenderung unterliegen muss, dass derselbe am wahrscheinlichsten o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin ist. Diese Annahme wird vollständig durch die Thatsache bestätigt, dass das Condensationsproduct der o-Nitro-Benzoyl-Ameisensäure mit o-Phenylendiamin nach der Reduction einen mit den früher erwähnten identischen Körper liefert



Im Einklang damit muss auch die Ansicht über den Bau des Condensationsproductes des Acetyl-ps-Isatins mit Phenylendiamin geändert werden. Es ist somit kein Amino-Acetyl-ps-Phenimesatin sondern ein o-Acet-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin, woraus folgt, dass das s. g. Acetyl-ps-Isatin mit dem o-Phenylendiamin in der Weise reagirt, dass es entweder erst eine Molekel Wasser addiert, wodurch Acetyl-Isatinsäure entsteht, welche weiterhin analog den α-Ketonsäuren einwirkt, oder, dass der Isatinring erst nach eingetretener einseitigen Condensation mit dem o-Phenylendiamin aufgeschlossen wird und das so entstandene Übergangsproduct



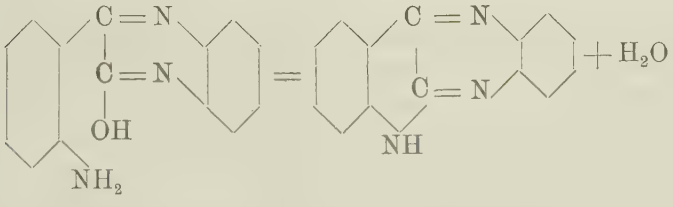
weitere Veränderung erleidet.

Es wird aber nicht nur Acetyl-ps-Isatin leicht in das entsprechende Derivat der Isatinsäure übergeführt, sondern

auch Isatin wird, wie es scheint selbst, der allgemein herrschenden Ansicht zuwider, beim Kochen mit Wasser theilweise in Isatinsäure verwandelt. Man hat sich überzeugt [1]), das eine siedende wässrige Isatinlösung mit dem Phenylendiamin neben Indophenazin auch kleine Mengen o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin liefert, welches der Anwesenheit der Isatinsäure seine Entstehung verdanken kann.

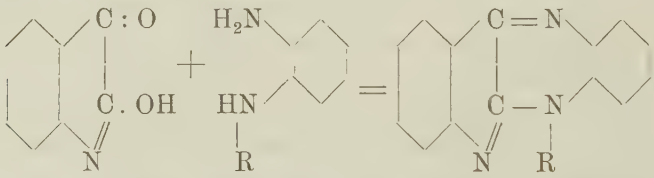
Es ist zwar nicht ausgeschlossen, dass auch in diesem Falle der Entstehung des Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins das Product der einseitigen Condensation des Isatins mit Phenylendiamin vorangeht, aber die Entscheidung in dieser Richtung kann von den Methoden der organischen Chemie nicht geliefert werden, man wird hier physikalische Methoden, electrische oder hydrolitische, anwenden müssen. Wenn das Resultat solcher Untersuchungen die letzte Annahme stützen würde, so würde auch die Thatsache, dass neben Indophenazin auch ein Derivat des Chinoxalins aus Isatin entsteht, als der erste Beweis der Coexistenz beider Formen des Isatins, welche zur Zeit nur in ihren Derivaten bekannt sind, betrachtet werden können.

Ungeachtet der Aenderung der Ansicht über den Bau des Condensationsproductes des Acetyl-ps-Isatins mit o-Phenylendiamin, braucht die Indophenazinformel nicht nur keiner Aenderung unterworfen zu werden, sondern erhält dadaurch eine bessere Bestätigung. Der Übergang des o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins in Indophenazin unter der Einwirkung von Säuren kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



[1]) Marchlewski: Journal für Pr. Chemie. 1900.

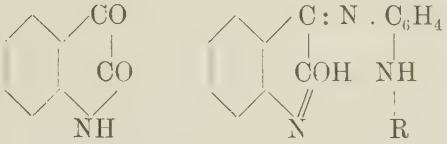
Diese Umstände, sowie die Thatsache, dass in 50% Essigsäure oder in absolutem Alkohol bei der Einwirkung von o-Diaminen auf Isatin Indophenazin als einziges Reactionsproduct entsteht, würden zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass in diesen Lösungsmitteln Isatin den Bau der Diketone besitzt. Dieses Resultat wollte ich noch mit Hilfe einer anderen Reaction prüfen. Wenn Isatin in essigsaurer Lösung thatsächlich ein Diketon wäre, so würde es unter Einwirkung alkylirter beziehungsweise arylirter o-Diamine den so genannten Azoniumbasen ähnliche Körper geben. Isatin reagiert in der That sehr leicht mit derartigen Körpern, aber die erhaltenen Producte enthalten keinen Sauerstoff, woraus man folgern kann, dass dieselben keine Azoniumbasen sind. Dieses Resultat ist wieder als ein Beweis des zweideutigen Charakters des Isatins zu betrachten, dass es nämlich mit den alkylirten Diaminen ähnlich den Hydroxyketonen nicht aber den Diketonen analog reagiert.



Dieses, wenn man das diketonartige Verhalten des Isatins gegen o-Diamine berücksichtigt, gänzlich unerwartete Resultat, kann folgendermassen gedeutet werden. Wie seiner Zeit[1]) nachgewiesen wurde, sind die Condensationsproducte des Isatin mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid am wahrscheinlichsten Derivate des so genannten normalen Isatins, d. h. enthalten die Hydroxylgruppe; das Zustandekommen der Bindung der β Kohlenstoff's des Pyrolringes mit den Resten der erwähnten Körper verursacht eine gleichzeitige Verschiebung der Wasserstoffatoms von der Imid-

[1]) Marchlewski: Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1896 S. 1030.

gruppe zum α Kohlenstoff dieses Ringes. Aehnlich verhält sich die Sache wahrscheinlich bei der Einwirkung alkylirter (alphylirter) Diamine auf Isatin; das erste Stadium dieser Reaction zeichnet sich durch Entstehung eines Übergangsproductes aus, welches sich wegen der grösseren Reactionsfähigkeit der primären Amingruppe mit dem Carbonylsauerstoff im Vergleich mit der Reactionsfähigkeit der secundären Amingruppe, bildet:



Aus diesem Übergangskörper bildet sich erst im zweiten Reactionsstadyum, infolge der Abspaltung der aus der Hydroxylgruppe des Isatins und aus dem Wasserstoff der secundären Amingruppe bestehenden Wassermolekel der Körper, dessen Zusammensetzung weiter oben angegeben war. Wäre die Erklärung richtig und zur Zeit sehe ich keine ernsten Einwände, die gegen diese erhoben werden könnten, so hätte man hier ein interessantes Beispiel chemischer Reactionen, über deren Verlauf man, auf Grund des Endreactionsproductes allein, kein Recht zu urtheilen hat. In diesem Falle kommt eine grundsätzliche Umgestaltung eines Gebildes zu Stande unter dem Einfluss des Reagenzes, das zu seiner Constitutionsbestimmung angewendet wurde.

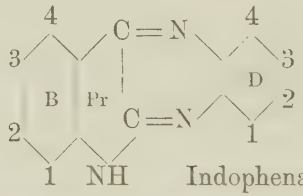
Übrigens, wenn dieses Resultat auch nicht zur Bestimmung der chemischen Constitution des Isatins ausgebeutet werden kann, so kann es doch als weitere Stütze der Indophenazinformel dienen. Wenn eben das Indophenazin eine Imidgruppe ausserhalb des Azinringes enthält, so sollten seine Aether nicht mit den aus Isatin und alkylirter Diamine erhaltenen Körpern identisch sein.

Das Experiment beweist diese Annahme vollständig. Die Alkylderivate des Indophenazins können nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden erhalten werden, nämlich

durch unmittelbare Alkylirung des Indophenazins oder durch Einwirkung der o-Diamine auf Alkylderivate des ps-Isatins.

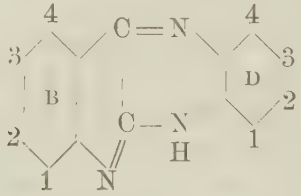
Die letzt' erwähnte Thatsache war, wenn man die Resultate der früheren Studien über das Verhalten der o-Diamine zu Acetyl-ps-Isatin in Betracht zieht, unerwartet und gab Anlass zur Vermuthung, dass bei entsprechenden Bedingungen die Condensation des Acetyl-ps-Isatins mit o-Diaminen unmittelbar zu Entstehung des Acetylindophenazins führen kann. Diese Bedingungen habe ich in der That gefunden; das Reactionsproduct des o-Phenylendiamins mit Acetyl-ps-Isatin in essigsaurer Lösung ist ein Gemisch von Acetylamino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin und Acetylindophenazin. Damit die Beschreibung des Baues der Verbindungen der Indophenazinreihe, deren mehrere von mir dargestellt worden sind, nicht zu viel Platz in Anspruch nehme, werde ich an dieser Stelle die von Marchlewski vorgeschlagene Nomenclatur anwenden.

Die Indophenazinderivate werde ich mit dem folgenden Schema bezeichnen



Indophenazin

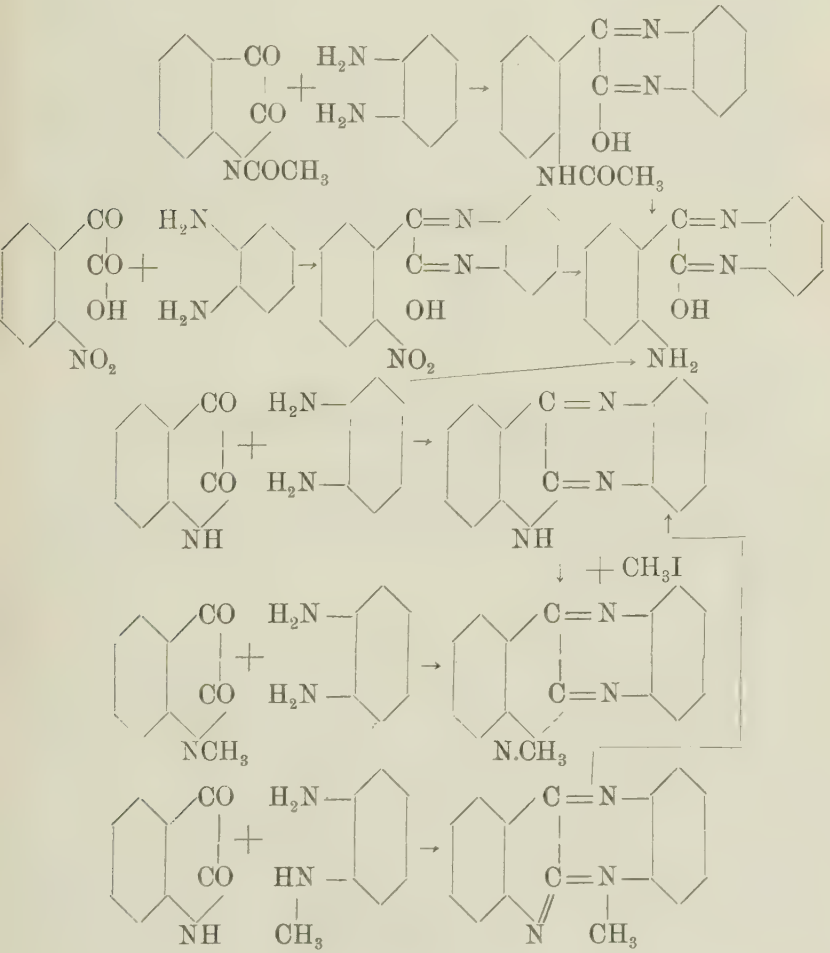
Die Mutterkörper der Condensationsproducte der alkylirten o-Diamine mit Isatin wird



Pseudoindophenazin genannt.

Diesen Körper habe ich im freien Zustande bis jetzt nicht erhalten. Er ist auch wahrscheinlich in gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen nicht existenxfähig, ähnlich wie die

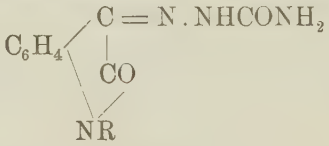
Existenz vieler Formen der s. g. tautomären Verbindungen. Nach Abspaltung der Gruppen, die an Stickstoff des Azinringes gebunden sind, wird ein Körper erhalten, dessen sämmtliche Reactionen darauf hinweisen, dass es gewöhnliches Indophenazin ist. Die Abspaltung der erwähnten Gruppen hat also auch die Verschiebung des Wasserstoffatoms zu Folge. Das unten angegebene Schema wird die hauptsächlisten. oben auseinandergesetzten Resultate dieser Arbeit illustrieren:



Ausser einer Reihe von Experimenten, die sich auf den Bau des Isatins und Indophenazins bezogen, habe ich noch das Verhalten des Semicarbazids zu den Derivaten des sog. ps-Isatins untersucht. Wie schon Marchlewski[1]) nachgewiesen hat, giebt Isatin mit Semicarbazid kein sog. Triazin sondern gewöhnliches Semicarbazon.

Diese Thatsache konnte ihren Grund in dem Bau des Übergangsproductes bei der Condensation dieser beiden Körper haben, welches eine Hydroxyl- nicht aber eine Imidgruppe enthalten konnte.

Dieser Umstand kann aber nicht bei den Derivaten des ps-Isatins von Einfluss sein. Ich habe mich aber überzeugt, dass auch in diesem Fall die Condensation nur einseitig stattfindet, das heist Verbindunhen von dem allgemeinen Typus.



entstehen.

Besonders interessant in die Condensation des Methyl-ps-Isatins mit Semicarbazid.

Der ursprünglich erhaltene Körper wird unter Einfluss von siedender Essigsäure in einen neuen, isomären Körper verwandelt. Der Grund dieser Isomerie ist bis jetzt unbekannt.

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1896 S. 1030.

II.

Condensation der Acetylisatinsäure mit o-Phenylendiamin.

1 gr. Acetylisatin wurde in 100 cm.³ Wasser und 11 cm.³ Normalnatronlauge gelöst, darauf mit 55 cm.³ $^1/_5$ N Salzsäure und entsprechender Menge o-Phenylendiamin's versetzt und das Gemisch längere Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wurde der gebildete Niederschlag abfiltrirt, in Natronlauge gelöst und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach Zusatz von Essigsäure wurde ein gelber Niederschlag erhalten, der aus Alkohol mehrmals krystallisirt wurde. Auf diese Weise wurden glänzende, gelbe und biegsame Nadeln erhalten, deren S. P. bei 261° lag und die überhaupt alle Eihenschaften des sogen. Aminophenimesatins besassen.

o-Nitro-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin.

Aequimolekulare Mengen der o-Nitro-Benzoyl-Ameisensäure und des o-Phenylendiaminchlorhydrat's wurden in wässriger Lösung mit einem Überschuss von Natriumacetat erhitzt. Der sich nach einiger Zeit gebildete Niederschlag wurde aus heissem Alkohol krystallisirt. Es wurden gelbliche, biegsame Nadeln erhalten, die in gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, leich aber in Alkalien löslich sind und deren S. P. bei 295° liegt.

Analyse:

0·1408 gr. Subst. — 19·2 cm.³ N bei 16·5° C und 746 mm. Druck

N — 15·52%

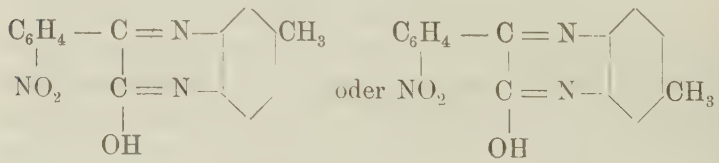
$C_{14}H_8N_3O_3$ erfordert — 15·72% N

Reduction des o-Nitro-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins.

Die Nitroverbindung wurde in verd. Natronlauge gelöst und längere Zeit mit einem Überschuss von Ferrosulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde der Niederschlag filtrirt, gewaschen und mit heissem Alkohol extrahirt. Beim allmähligen Verdunsten des Alkohols wurden gelbe Nadeln erhalten, deren S. P. 261° war, die überhaupt alle Eigenschaften des s. g. o-Aminophenimesatins besassen, somit auch die rothe Färbung einer Aetherlösung dieses Körpers mit conc. Salzsäure gab.

o-Nitro-Phenyl-Hydroxy-Methyl-Chinoxalin.

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten, wie der oben erwähnte nichtmethylirte Körper, beim Erwärmen einer wässrigen Lösung der o-Nitro-Benzoyl-Ameisensäure mit aequimolekularer Menge Toluylendiamins. Zu Folge der unsymetrischen Constitution des letztgenannten Körpers kann die erhaltene Verbindung eine von den zwei folgenden Formeln besitzen:



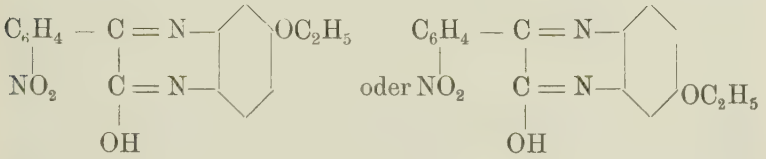
o-Nitro-Phenyl-Hydroxy-Methyl-Chinoxalin krystallisirt in Form von feiner, schwach gelber Nadeln mit S. P.—293—294°.

Analyse:

0·1169 gr. Subst. — 15·2 cm.³ N
N — 14·90% t = 16° p — 745 mm.
$C_{15}H_{11}N_3O_3$ erfordert 14·94% N

o-Nitro-Phenyl-Hydroxy-Aethoxy-Chinoxalin.

Als Condensationsproduct des Aethoxy-o-Phenylendiamins ($OC_2H_5 : NH_2 : NH_2 = 4:2:1$) mit der o-Nitro-Benzoyl-Ameisensäure erhält man einen gelblichen, in gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslichen Körper, dessen S. P. bei 215—216° liegt. Die Constitution dieses Körpers entspricht einer von den zwei folgenden Formeln:



Analyse:

0·1003 gr. Subst. — 12·2 cm.³ N, t = 23°, p 758 mm.
N — erhalten 13·63%
N berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_4$ — 13·50%.

Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin.

Aequimoleculare Mengen der Benzoylameisensäure und des o-Phenylendiaminchlorhydrat's wurden längere Zeit in wässriger Lösung mit einem Überschuss von Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus wässrigem heissen Alkohol krystallisirt. Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin bildet schwach gelbliche Nadeln, die ziemlich leicht in Aether und Alkohol, leicht in warmer Essigsäure und Natronlauge löslich sind.

In Schwefelsäure lösen sie sich ebenfalls leicht; aus

dieser Lösung fällt Wasser weisse krystallinische Flöcken. S. P. — 247°.

Analyse:

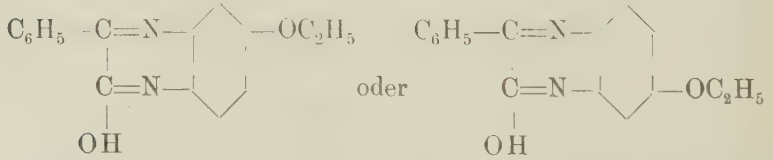
0·1214 gr. Subst. — 0·3375 gr. CO_2 und 0·0519 gr. H_2O

berechnet: 75·83% C, 4·75% H.

Nach der Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ — 75·67% C und 4·5% H.

Phenyl-Hydroxy-Aethoxy-Chinoxalin.

Aquimoleculare Mengen Benzoylameisensäure und Aethoxy-o-Phenylendiamin wurden in wässriger Lösung erhitzt. Die Reaction tritt rasch ein auch bei Abwesenheit von Natriumacetat. Der erhaltene Niederschlag wurde aus Alkohol krystallisirt. Es wurden gelbliche Nadeln mit S. P. 205° erhalten. Phenyl-Hydroxy-Aethoxy-Chinoxalin löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, aber leicht bei Siedetemperatur dieser Lösungsmittel. In warmer Lauge löst sich leicht mit schwach gelber Farbe; die Lösung fluorisirt schwach grün in conc. Schwefelsäure löst er sicht mit brauner Färbung. in conc. Salzsäure mit oranger Färbung. Wasser fällt aus beiden letzgenannten sauren Lösungen Phenyl-Hydroxy-Aethoxy-Chinoxalin in unveränderter Form. Das auf diese Weise erhaltene Phenyl-Hydroxy-Aethoxy-Chinoxalin besitzt eine der zwei folgenden Formeln:



Die Condensation des o-Phenylendiamin's mit Isatin in wässriger Lösung.

1·4 gr. Isatin wurde in 250 cm.³ siedenden Wassers gelöst und die Lösung mit entsprechender Menge o-Phenylen-Diamin's versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, dessen Menge nach Abkühlen der

Flüssigkeit zunimmt. Der Niederschlag wird darauf mit verdünnter Natronlauge erwärmt und filtrirt. das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und der dabei entstandene Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Der erhaltene krystallinische Körper ist identisch mit o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin. schmilzt bei 261°, giebt Diazoreaction; seine salzsaure Lösung giebt eine rothe Färbung auf Zusatz von Aether; sein Acetylderivat schmilzt bei 286°.

Analyse:

0·0831 gr. Subst. — 13·40 cm.³ N, t = 25°, p = 750 mm.

N erhalten 17·72%.

N berechnet nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3O$ — 17·72%.

Vergleichung des Acetylirungproductes des o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins mit dem Condensationsproduct des Acetylpseudoisatins mit o-Phenylendiamin.

In Folge einer Aenderung der Ansicht über die Constitution des Verseifungsproductes des Körpers, der bei der Condensation des Acetyl-ps-Isatins mit o-Phenylendiamin entsteht, war eine abermalige Vergleichung desselben mit o-Acetamino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin sehr wünschenswert. Die erhaltenen Resultate beweisen vollständig die Identität beider Körper. Beide krystallisiren aus wässrigem Alkohol in Form weisser, bei 286° C. schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform schwer. in siedender Essigsäure aber ziemlich leicht löslich sind; sehr leicht löslich in Schwefelsäure und conc. Salzsäure.

Beide enthalten eine Molekel Krystallisationswasser, das sogar bei fortdauerdem Erwärmen bei 110° C nicht entfernt werden kann.

Analyse des o-Acetamino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins:

0·1136 gr. Subst. — 14·0 cm.³ N, t = 17°, p = 750 mm.

0·1138 gr. Subst. — 14·4 cm.³ N, t = 21°, p = 744 mm.

N erhalten 14·07% und 14·05%.

Nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_2 + H_2O$ — N — 14·14%.

Analyse des Condensationproductes des Acetyl-ps-Isatins mit o-Phenylendiamin:

0·1271 gr. Subst. — 16·4 cm. N, t = 23°, p = 745 mm.
N erhalten — 14·24%.
N berechnet nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_2 + H_2O$ — 14·14%.

Bei der Krystalisation aus Eisessig werden in Übereinstimmung mit den früher gemachten Beobachtungen wasserfreie Körper erhalten, die sich darin von den oben genannten aus verdünntem Alkohol krystallisirten Körper unterscheiden.

Analyse:

0·1335 gr. Subst. — 17·3 cm.³ N, t = 19·0°, p = 742 mm.
N erhalten 14·5%.
N berechnet nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_2$ — 15·05%.

Was den Schmelzpunkt anbetrifft. so stimmen darin die verschiedenartig krystallisirten Körper überein; sie schmelzen bei 286°.

Condensation des Acetyl-pseudo-Isatins mit o-Phenylendiamin in Essigsäure.

Eine Eisessiglösung des Acetyl-ps-Isatins wurde mit aequimolecularer Menge von o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat, beide gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt.

Der erhaltene Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und der darin unlösliche Teil desselben mit Wasser genau gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Es wurden auf diese Weise weisse Nadeln von S. P. 202° erhalten, die sich identisch mit Acetylindophenazin erwiesen.

Analyse:

0·1183 gr. Subst. — 16·8 cm.³ N, t = 19°, p = 745 mm.
N erhalten — 16·33%.
N berechnet nach der Formel $C_{16}H_{11}N_3O$ — 16·0%.

Der Körper wurde durch Kochen mit Natronlauge verseift und der dabei erhaltene gelbe Körper aus wässriger Essigsäure krystallisirt. Es wurden auf diese Weise gelbe Nadeln erhalten, deren S. P. bei 285—287° lag und die alle Eigenschaften des Indophenazins besassen.

Analyse:

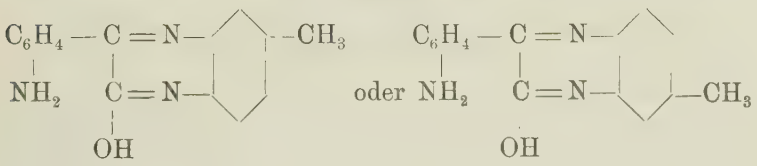
0·1262 gr. Subst. — 21 cm.³ N. t = 19°, p — 743 mm.
N erhalten 19·04%.
N berechnet nach der Formel $C_{14}H_9N_3$ — 19·27%.

Das alkalische Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert; es entstand ein weisser Niederschlag, der aus wässrigem Alkohol krystallisirt wurde; S. P. der Krystalle war 286° und überhaupt besassen die Krystalle alle Eigenschaften des o-Acetamino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalins.

Ganz analoge Verhältnisse bekommt man bei der Condensation des Acetyl-ps-Isatins mit o-Toluylendiamin.

Man erhält ein Gemisch von Acetyl-Metyl-Indophenazin und o-Acetamino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin.

Aus letztem Körper erhält man beim Verseifen o-Amino-Phenyl-Hydroxy-Chinoxalin von folgender Constitutionsformel:



S. P. 208—209°; die Eigenschaften dieses Körpers sind denjenigen des o-Animo-Phenyl-Hhydroxy-Chinoxalins sehr ähnlich. Seine sauren Lösungen geben mit Aether rothe Färbung:

Analyse:

0·1101 gr. Subst. — 16·2 cm.³ N. t = 15°, p = 738 mm.
N erhalten 16·68%
N borechnet nach der Formel $C_{15}H_{13}N_3O$ — 16·73%.

Pr-Methylindophenazin.

Dieser Körper kann auf zweifache Weise erhalten werden: entweder durch Condensation von Methyl-pseudo-Isatin mit o-Phenylendiamin oder durch Methylirung des Indophenazins.

a) Condensation des Methylisatins mit o-Phenylendiamin.

Anquimoleculare Mengen von Methyl-ps-Isatin und o-Phenylendiaminchlorohydrat wurden mit Überschuss von Natriumacetat in essigsaurer Lösung längere Zeit erwärmt, darauf das Ganze in Wasser gegossen und der dabei erhaltene Niederschlag nach genaurem Durchwaschen aus wässrigem Alkohol krystallisirt. Es wurden gelbliche Krystalle erhalten, deren S. P. nach zweifacher Krystallisation 148° war. Sie sind leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Essigsäure, etwas schwerer aber doch leicht in Alkohol. Concentrirte Salzsäure führt sie in ein schwerlösliches oranges Chlorhydrat über.

Analyse:

0·1031 gr. Subst. — 16·7 cm.^{3} N, t = 20°, p = 737 mm.

N erhalten 17·96%.

N berechnet nach der Formel $C_{15}H_{11}N_3$ — 18·02%.

Pr-Methyl-Indophenazin ist unlöslich in Laugen wie auch zum Voraussehen war. Sie ist Isomär mit D_2 oder D_3 Methyl-Indophenazin, das von Hinsberg beim Erwärmen des o-Tolnylendiamin mit Isatin erhalten wurde und mit N-Methyl-ps-Indophenazin, das später zu beschreiben ist.

b) Methylirung des Indophenazins.

Aequimoleculare Mengen des Indophenazins und Jodmethyls mit Natronhydrat werden längere Zeit in alkoholischer Lösung auf einem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird darauf mit der mehrfachen Menge Wassers versetzt, der gebildete Niederschlag wird nach vorherigem gründlichen Auswaschen mit alkoholischem Wasser, mit Ammoniak

und ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt um das unverändert gebliebene Indophenazin in Form seines Silbersalz abzuscheiden, darauf filtrirt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt; Methyl-Indophenazin scheidet sich mit gewissen Verunreinigungen aus und wird mehrfach aus wässriger Essigsäure krystallisirt. Diese Procedur genügt aber nicht zur vollständigen Reinigung des Produktes, welches jetzt schon bei 137° schmilzt, also um 10° niedriger als das Condensationsproduct des Methyl-Isatins mit o-Phenylendiamin. Die Weiterreinigung wird folgendermassen ausgeführt.

Das Product wird in Benzol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, ein Theil des vorhin entstandenen Niederschlages wird dabei gelöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und aus dem Filtrat scheiden sich nach längerem Stehen orange Nadeln des Chlorhydrats aus, die werden mit Alkohol behandelt, in dem sie sich mit gelber Farbe lösen. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, und der entstandene Niederschlag nach Austrocknen aus verdünnter Essigsäure krystallisirt.

Die auf diese Weise erhaltenen gelben Krystalle schmelzen bei 147° C.

Pr-Benzylindophenazin.

Indophenazin wird mit 1 Molekel Natronhydrat und 1 Molekel Benzylchlorid in alkoholischer Lösung gekocht. Die Reaction geht rasch und glatt vor sich. Die erhaltene Lösung wird auf einem Wasserbade abgedampft, der Rest mit warmem Wasser gewaschen und zweifach aus Alkohol krystallisirt. Benzylindophenazin bildet schöne, glänzende, gelb-orange Nadeln, die ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Essigsäre, schwer in concentrirter Salzsäure und leicht in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe löslich sind. Aus der letztgenannten Lösung fällt Wasser gelb-orange Nadeln. S. P. 174—175°.

Analyse:

0·1008 gr. Subst. — 12·2 cm.³ N, t = 21°, p = 750 mm.

N erhalten — 13·55%.

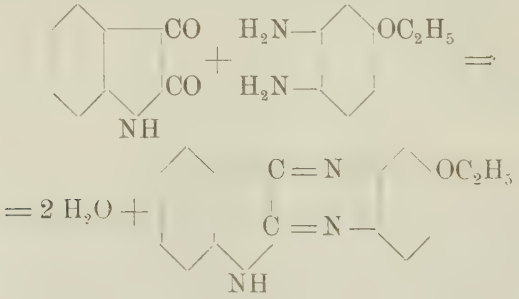
N berechnet nach der Formel $C_{21}H_{15}N_3$ — 13·59%.

Ausser den genannten Derivaten des Indophenazins wurden noch einige ähnliche Derivate desselben erhalten, deren eingehende Beschreibung hier unterlassen wird mit der Bemerkung, dass sie im Allgemeinen sehr nahe den schon beschriebenen stehen.

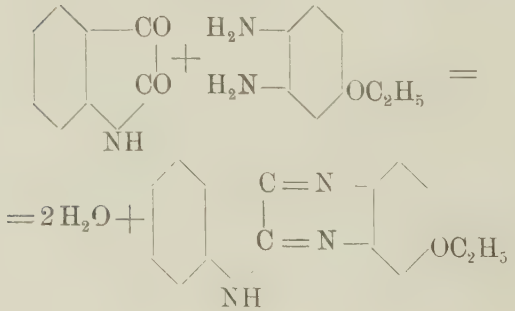
Trennung der zwei Isomäre des Aethoxy-Indophenazins.

Isatin mit Aethoxy-o-Phenylendiamin in Essigsäure erwärmt, giebt wie schon früher bewiesen wurde, einen gelben Körper, der die Zasammensetzung des Aethoxy-Indophenazins besitzt. Der Theorie nach können sich zwei Isomäre bilden, gemäss den nachfolgenden Gleichungen

1)



2)



Es wurde versucht, die Voraussehung der Theorie experimentel zu beweisen und die Existenz der zwei vorausgesehenen isomären Formen zu constatiren.

In der That gelang es die Trennung der zwei isomären Formen folgendermassen auszuführen: das rohe Product, welches als Niederschlag erhalten wurde, indem die bei der Condensation des Isatins mit Aethoxy-Phenylendiamin erhaltene Lösung mit Wasser versetzt war und das unter 200° schmolz, wurde einige Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das auf gewöhnlichem Wege erhaltene Product, welches aus Acetyl-Aethoxy-Indophenazin oder besser aus einer Mischung der beiden Isomären bestand, wurde nach gründlichem Austrocknen mit Alkohol extrahirt. Ein Theil des Productes löste sich darin, ein anderer Teil blieb zurück. Der letzte Teil hatte den S. P. 205°, der lösliche Teil aber, welcher beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidet — 165°. Der unlösliche Teil wurde mehrmals aus Essigsäure krystallisirt und die zuletzt erhaltenen weissen Nadeln hatten S. P. 208°. Diese Nadeln wurden einige Zeit in alkoholischer Natronhydratlösung erwärmt und das Verseifungsproduct aus Essigsäure krystallisirt.

Die auf diese Weise erhaltenen gelben Nadeln, welche ein von den früher erwähnten Isomäre darstellten, hatten den S. P. 265°. Sie wurden α D-Aethoxy-Indophenazin genannt.

Der in Alkohol lösliche Teil der Acetylverbindung wurde mehrmals aus Alkohol krystallisirt und die zuletzt erhaltenen weissen Krystalle hatten S. P. 171°.

Nach deren Verseifung wurde ein gelber Körper erhalten, der nach mehrmaliger Krystalisation aus Alkohol den S. P. 230° zeigte. Der letzte Körper wurde β D-Aethoxy-Indophenazin genannt.

Analyse: α-Aethoxy-Indophenazin

0·1154 gr. Subst. — 0·0648 gr. H_2O. 0·3071 gr. CO_2

β Aethoxy-Indophenazin

0·1008 gr. Subst. — 14·33 cm.³ N, t = 20°, p = 756 mm.

erhalten: α) H 6·32%, C 72·57%; β) N 16·13%

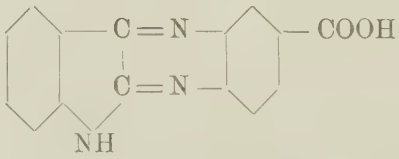
berechnet nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3O$: H 6·08%, C 73%, N 16·32%

Der Unterscheid in dem Verhalten dieser zwei Aethoxyindophenazine ist sehr unbedeutend und tritt hauptsächlich in der Verschiedenheit der Schmelzpunkte und in verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Acetylverbindungen hervor.

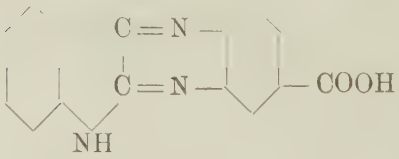
Hervorzuheben wäre noch das verschiedene Verhalten zur ammoniakalischen Silbernitratlösung. α D-Indophenazin giebt einen braun-orangen Niederschlag, indem sein Isomär einen intensiver roth gefärbten Niederschlag liefert.

Carbonsäure des Indophenazins.

Dieser Körper wird beim Erwärmen in essigsaurer Lösung der o-Diamidobenzoesäure mit Isatin erhalten. Er stellt eine in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung vor und kann infolgedessen nur in Form eines krystallinischen Pulvers erhalten werden. Er löst sich leicht in Laugen, in Übereinstimmung mit seiner Säurenatur, die ihm durch die Carboxylgruppe verliehen wird. Schmilzt über 300°. Seine Constitution entspricht einer der folgenden Formeln:



oder



Analyse:

0·0880 gr. Subst. — 12·2 cm.³ N, t = 23°, p = 758 mm.

N erhalten 15·54%.

N berechnet nach der Formel $C_{15}H_9N_3O_2$ — 15·92%.

Condensation des Isatins mit o-Amido-Methyl-Anilin.

1·5 gr. Isatin wurde in Essigsäure gelöst und mit einer entsprechenden Menge o-Amino-Methyl-Anilin's (dargestellt dach der Methode von Kehrmann und Messinger) versetzt. Die Mischung wurde $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt und hierauf in Wasser gegossen. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit wurde mit Natronlauge neutralisirt und der entstandene orangenrothe Niederschlag mehrmals aus heissem wässrigem Alkohol krystallisirt.

N-Methyl-ps-Indophenazin bildet rothe, sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit rother Färbung lösende Nadeln. Diese Lösungen mit Säuren versetzt schlagen ihre Farbe in's gelb um, charakteristisch für alle Salze dieser neuen Base. Bei genügender Concentration werden entsprechende Salze in Krystallform erhalten. Bei 110 verliert der Körper seinen ursprünglichen Glanz indem aber das angewendete Gewicht unverändert bleibt. S. P. 175—176°.

Analyse:

0·1237 gr. Subst. — 19·5 cm.^{3} N, t = 19°, p = 746 mm.
N erhalten 17·73%.
N berechnet nach der Formel $C_{15}H_{11}N_3$ — 18·02%.

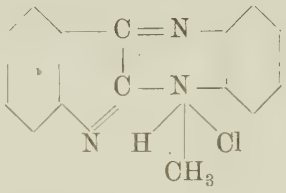
Das Chlorhydrat des N-Methyl-Indophenazins, welches durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die Aether-Alkohollösung dieser Base erhalten wurde, bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen in seine Bestandtheile zerlegt (gegen 175°).

Analyse:

0·1008 gr. Subst. — 13·7 cm.^{3} N, t = 16°, p = 749 mm.
N erhalte 15·57%.
N berechnet nach der Formel $C_{15}H_{12}N_3Cl$ — 15·58%.

Die Constitution des Chlorhydrates des N-Methyl-Indo-

phenazins entspricht wie überhaupt aller Salze ähnlicher Basen der Formel:



N-Phenyl-ps-Indophenazin.

Wird auf ähnliche Weise erhalten wie die vorhin beschriebene Base, durch Condensation des Isatins mit o-Animodiphenylamin.

Bildet schöne, glänzende Nadeln, welche ihren Glanz beim Erwärmen nicht verlieren. Andere Eingenschaften sind überhaupt denen des N-Methyl-Indophenazin's ähnlich.

Analyse:

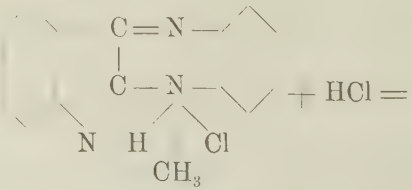
0·1275 gr. Subst. — 15·7 cm.³ N, $t = 16^0$, $p = 739$ mm.

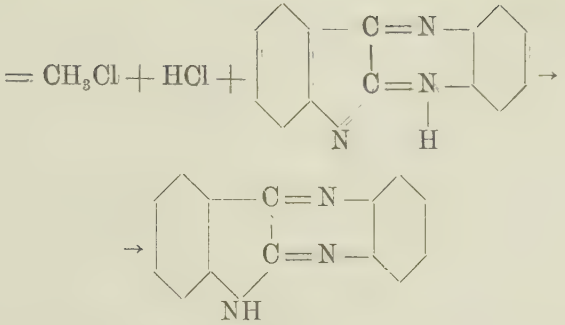
N erhalten 13·91%.

N berechnet nach der Formel $C_{20}H_{13}N_3$ — 14·24%.

Spaltung der alkylirten, beziehungsweise arylirten Derivate des ps-Indophenazins.

Concentrirte Miniralsäuren bei hohen Temperaturen unter Druck spalten die erwähnten Derivate in der Weise, das ein Körper entsteht, der identisch ist mit dem Condensationsprodukt des o-Phenylendiamins mit Isatin. Der Verlauf dieser Reaction kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:





Es scheint demnach, dass ps-Indophenazin bei den bisher beobachteten Verhältnissen in freiem Zustande nicht existirt, sondern wandelt sich im Entstehungsmomente in Indophenazin um, in folge der Überwanderung eines Wasserstoffatoms, der an ein Stickstoffatom des Azinringes gebunden ist in den Pyrolring.

Indophenazin, dass bei diesen Verhältnissen sich bildet wurde in den Weise getrennt, dass die beim Erwärmen bis 200° in zugeschmolzener Röhre des N-Methyl-ps-Indophenazin-Chlorhydrats mit concentrirter Salzsäure erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der dabei entstandene Gelbe Niederschlag aus verdünnter Essigsäure krystallisirt wurde. Es wurden gelbe Kryställchen erhalten, die bei schmolzen, mit Essigsäureanhydrid gaben dieselben weisse Kryställchen mit S. P. 285° und ihre alkoholische Lösung gab mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen braunen Niederschlag. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass der erhaltene Körper Indophenazin ist.

Einwirkung der Semicarbazids auf Isatin und die Derivate des ps-Isatins.

Das Verhalten des Semicarbazids gegen Isatin hat schon vor einigen Jahren L. Marchlewski untersucht. Bei jenen Untersuchungen hat sich herausgestellt dass Semicarbazid nicht im Stande ist auf Isatin in derselben Weise einzuwirken, wie auf einige Diketone; in der Reaction nimmt nämlich nur ein

Sauerstoffatom des Isatins und 2 Wasserstoffatome des Semicarbazids Theil. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, dass in dem Augenblick, als der Sauerstoffatom der β Carbonylgruppe heraustritt eine Verschiebung des Wasserstoffatoms stattfindet, welche die Entstehung der Hydroxylgruppe verursacht, die nicht im Stande ist mit der Amid-Harnstoffgruppe des Semicarbazids zu reagieren. Bei den Derivaten des ps-Isatins könnte von dem beschriebenen verschiedenes Verhalten statt haben; man könnte hier die Entstehung vor Körper erwarten, welche von Thiele Triazine genannt wurden. Das Experiment hat aber erwiesen, dass auch in diesem Falle die Condensation nur einseitig stattfindet, d. h. nur eine Carbonylgruppe, am wahrscheinlichsten die β Gruppe mit 2 Wasserstoffatomen des Semicarbazids reagirt. In dieser Richtung wurde vorläufig nur Methyl-ps-Isatin untersucht.

Condensation des Methyl-ps-Isatins mit Semicarbazid.

Aequimoleculare Mengen des Methyl-ps-Isatins und Semicarbazidchlorhydrat's wurden in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Natriumacetat erwärmt. Es bildete sich schon nach kurzem Erwärmen ein gelber, schwer löslicher Niederschlag, der abfiltrit, genau gewaschen und in Natronlauge gelöst wurde; aus dieser Lösung wurde derselbe wieder durch einen kleinen Essigsäureüberschuss gefällt. Darauf wurde der Niederschlag auf einem gehärteten Filter gesammelt und nach gehörigem Auswaschem mit siedendem Wasser getrocknet. Er stellt sich in der Form eines gelb-weissen, krystallinischen Pulvers, das sich sehr schwer in siedendem Alkohol, Wasser, Benzol und Aether, dagegen leicht in einer wässrigen Natronhydratlösung löslich ist. S. P. 237—237·5°.

Ganz analoges Resultat erhält man, wenn Eisessig als Lösungsmittel angewendet wird, die Mischung muss aber nur kurze Zeit erwärmt werden. Der bei diesen Verhältnissen sich bildende Niederschlag hat dieselben Eigenschaften wie das oben erwähnte Product. Wenn aber die Mischung längere Zeit

erwärmt wird, so löst sich der vorhin gebildete Niederschlag wieder auf und unterlieg einer bedeuteten Verändarung. Aus der erhaltenen Lösung bekommt man, indem man dieselbe mit Wasser versetzt, alkalisirt und schwach mit Essigsäure ansäuert, nach Abkühlen derselben lichtgelbe Kryställchen, deren Eigenschaften ganz von denjenigen des höher beschriebenen krystallinischen Pulvers differiren. Sie sind nämlich ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, schwer in Benzol und Aether und fast unlöslich in Natronlauge. Mehrmals aus wässrigem Alkohol krystallisirt bilden sie lange, glänzende, hell-gelbe Nadeln, deren S. P. 227—227·5° ist. Die beiden Körper besitzen dieselbe Zusammensetzung, sind somit isomär, die Polymerie in diesem Falle ganz ausgeschlossen ist. Das Wesen dieser Isomerie bleibt bisher unaufgeklärt.

Das in Natronlauge leicht lösliche Product mit dem S. P. 237—237·5° wird α-Semicarbazon des Methyl-ps-Isatins, und die in Natronlauge unlöslichen (oder wenigstens nur in geringem Grade löslichen) mit dem S. P. 227—227·5, β-Semicarbazon des Methyl-ps-Isatins genannt.

Analyse:

α-Semicarbazon des Methyl-ps-Isatins

1) 0·1269 gr. Subst. — 28·6 cm.³ N, t = 21°, p = 750 mm.

β-Semicarbazon des Methyl-ps-Isatins

2) 0·1149 gr. Subst. — 26 cm.³ N, t = 21°, p = 750 mm.
3) 0·1107 gr. Subst. = 25 cm.³ N, t = 18·5°, p = 743 mm.

N erhalten — 1) 25·31%, 2) 25·41%, 3) 25·43%

N berechnet nach der Formel $C_{10}H_{10}N_4O_2$ — 25·68%.